



①⑨

CH PATENTSCHRIFT A5

⑪

589 571

s

- ②① Gesuchsnummer: 10832/73
⑥① Zusatz zu:
⑥② Teilgesuch von:
②② Anmeldungsdatum: 25. 7. 1973, 12 h
③③ ③② ③① Priorität:

Patent erteilt: 15. 5. 1977

- ④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15. 7. 1977

- ⑤④ Titel: **Verfahren zur Durchführung von
Hydrocarboxylierungsreaktionen**

- ⑦③ Inhaber: Prof. Dr. Piero Pino, Zürich

- ⑦④ Vertreter: Lonza AG, Gampel/Wallis
(Geschäftsleitung: Basel)

- ⑦② Erfinder: Dr. Carlo Botteghi, Greifensee, Dr. Giambattista Consiglio, Hegnau,
und Prof. Dr. Piero Pino, Zürich

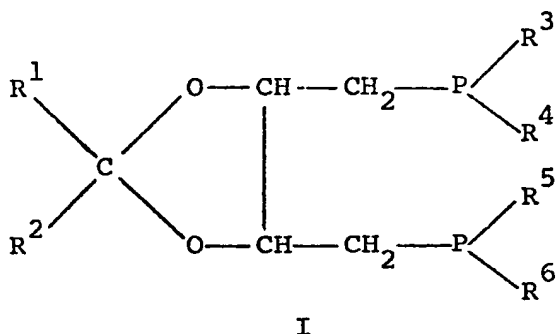
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung von Hydrocarboxylierungsreaktionen an olefinischen ungesättigten Verbindungen, die mindestens 3 Kohlenstoffatome aufweisen, mit Kohlenmonoxyd und einer Verbindung des Typs ROH, worin R Wasserstoff, einen Alkylrest, einen Hydroxyalkylrest oder einen Arylrest bedeuten, unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von palladiumhaltigen Katalysatoren.

Aus der deutschen Patentschrift 1 221 224 und Ang. Chemie 80 (1968) S. 352 ist es bekannt, olefinisch ungesättigte Verbindungen mit Kohlenmonoxyd und Alkohol unter erhöhten Drücken und bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von palladiumhaltigen Katalysatoren in die entsprechenden Carbonsäureester überzuführen. Dabei werden als Hauptprodukte verzweigte Carbonsäureester erhalten. Unverzweigte Carbonsäureester werden als Nebenprodukt in geringer Menge gebildet.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es vor allem aber, unverzweigte Carbonsäuren und/oder deren Ester herzustellen.

Erfindungsgemäss wird dies dadurch erreicht, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines Palladium-Diphosphino-Komplexes durchführt.

Geeignete Diphosphinoverbindungen sind beispielsweise solche, deren Phosphoratome dreifach substituiert sind, insbesondere solche, deren Phosphinogruppen entweder in 1,2-Stellung wie 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-äthan (DPE) oder in 1,4-Stellung zueinander stehen und bei denen letztere vorzugsweise mindestens 2 benachbarte der die beiden Phosphinogruppen miteinander verbindenden Kohlenstoffatome Glieder eines carbo- oder heterocyclischen, gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sind, wie beispielsweise optisch aktive Verbindungen der Formel

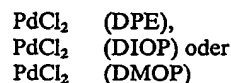


worin die mit R¹-R⁶ bezeichneten Reste unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₋₆-Alkyl (vorzugsweise Methyl) oder Phenyl bedeuten, verwendet.

Besonders bevorzugt sind Diphosphinoverbindungen der allgemeinen Formel I, in denen R¹ = R² = Wasserstoff oder Methyl und R³ = R⁴ = R⁵ = R⁶ = Phenyl, d. s. 4,5-Bis-(diphenylphosphinomethyl)-1,3-dioxolan (DMOP) und 2,2-Dimethyl-4,5-bis-(diphenylphosphinomethyl)-1,3-dioxolan (DIOP).

Als Palladiumverbindung kommt vor allem Palladiumchlorid in Betracht. Im erfindungsgemässen Verfahren haben

sich komplexe Palladiumverbindungen der allgemeinen Formel



besonders geeignet erwiesen.

Bei den olefinisch ungesättigten Verbindungen handelt es sich um solche, die 3 und mehr, beispielsweise 20 Kohlenstoffatome, enthalten. Zweckmässig werden solche eingesetzt, die geradkettig sind. Dabei können ebenso aromatische Olefine, Halogenolefine, ungesättigte Alkohole und ungesättigte Ester der Reaktion zugeführt werden.

Beispiele von im Sinne der vorliegenden Erfindung geeigneten olefinisch ungesättigten Verbindungen sind Alkene, wie Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 3-Methyl-1-buten, 1-Hepten, 1-Octen, 3-Methyl-2-Penten, Dodecen, 2-Äthyl-1-hexen, Styrol, α-Methyl-styrol, Allyl-benzol, N,N-Dialkanoyl-Vinylamine, N-Vinyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-succinimid, 2,6-Dimethyl-1,5-heptadien, 2,6-Dimethyl-6-hydroxy-1-hepten, N,N-Diacetyl-styrylamin, Chlorpropen-1, Vinyllessigsäureester.

Während eine Ausführungsform der erfindungsgemässen Umsetzung dadurch gekennzeichnet ist, dass man den Palladiumkatalysator und die Diphosphinoverbindung in die Reaktion einsetzt, kann gemäss einer anderen Ausführungsform zunächst der Palladium-Diphosphino-Komplex, zum Beispiel PdCl₂ · (-) (DIOP) (2,2-Dimethyl-4,5-bis-(diphenylphosphinomethyl)-1,3-dioxolan), hergestellt werden.

Die Katalysatorkonzentration, bezogen auf das Substrat, liegt im Rahmen des bei der normalen Hydrocarboxylierung üblichen, beispielsweise zwischen 1 · 10⁻⁴ und 1 · 10⁻² Mol, vorzugsweise zwischen 5 · 10⁻⁴ und 5 · 10⁻³ Mol, pro Liter Reaktionsgemisch.

Als Alkohole kommen zweckmässig aliphatische Alkohole mit 1-12 C-Atomen, beispielsweise Methanol und Äthanol, Phenol, Glykol usw., zur Anwendung.

Die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung zur Anwendung kommenden Temperaturen können zwischen 20 und 250° C, zweckmässig zwischen 50 bis 200° C, vorzugsweise im Bereich von 80 bis 150° C, liegen.

Die zur Anwendung kommenden Partial-Drücke des Kohlenmonoxyds liegen zweckmässig bei 50-1000 at, bezogen auf Raumtemperatur.

Die bekannte Reaktion der Hydrocarboxylierung kann in Anwesenheit von zugegebenen Säuren durchgeführt werden.

Nach dem Verfahren der Erfindung werden als Hauptprodukte die unverzweigten Carbonsäuren und/oder Ester erhalten. Werden bereits verzweigte olefinisch ungesättigte Verbindungen eingesetzt, so resultieren in der Hauptsache die weniger verzweigten Produkte, so zum Beispiel erhält man bei Einsatz von 2-Äthyl-1-hexen in der Hauptsache 3-Äthyl-heptan-carbonsäure-1.

In nachstehender Tabelle sind einige Resultate im Vergleich mit Resultaten gemäss Ang. Chemie 80 (1968) S. 353 aufgeführt.

Die nach dem Verfahren herstellbaren Carbonsäuren und/oder deren Ester können durch Reduktion in die entsprechenden Alkohole übergeführt werden. Diese stellen wertvolle Produkte für die Herstellung von Detergentien dar.

Olefin	Katalysator	Temp. °C	p _{CO} at bei Reakt. Temperatur	Alkohol	Reaktions- produkte im Verhältnis unverzweigt: verzweigt	Ausbeute %
1-Propen*	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	90	700	C ₂ H ₅ OH	1 : 2	~ 100
1-Propen	PdCl ₂ (DIOP)	100	720	CH ₃ OH	1,8 : 1	85
1-Buten	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	100	420	CH ₃ OH	1,8 : 1	95
1-Buten	PdCl ₂ (DIOP)	100	450	CH ₃ OH	3 : 1	80
Dodecen	PdCl ₂ (DIOP)	100	390	CH ₃ OH	2 : 1	85
Styrol*	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	90	700	C ₂ H ₅ OH	1 : 20	95
Styrol	PdCl ₂ (DPE)	100	380	CH ₃ OH	2 : 1	75
Styrol	PdCl ₂ (DIOP)	100	460	CH ₃ OH	4 : 1	95
α-Methylstyrol	PdCl ₂ (DIOP)	100	385	CH ₃ OH	50 : 1	80
2-Ethyl-1-hexen	PdCl ₂ (DIOP)	100	480	CH ₃ OH	3 : 1	80
Vinyllessigsäureester*	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	100	700	CH ₃ OH	1 : 8	90

* gemäss Ang. Chemie 80 (1968) S. 356

Beispiel 1

In einem aus rostfreiem Stahl 18/8M Autoklav erhitzt man eine Lösung aus 4 g Propylen, 40 g Methanol, 0,080 g PdCl₂ und 0,500 g DIOP unter 720 at Druck von Kohlenmonoxid 65 Stunden auf 100° C. Das Methanol wurde durch Destillation abgetrennt, und die beiden Ester (2-Methylpropansäuremethylester 36% und Butansäuremethylester 64%) wurden durch Rektifikation erhalten. Die Ausbeute, bezogen auf Propylen, beträgt 85%.

Beispiel 2

In einem gleich wie im Beispiel 1 gebauten Autoklav erhitzt man eine Lösung aus 8 g Buten-1, 40 g Methanol, 0,3197 g PdCl₂ (PPh₃)₃ unter 420 at Druck von Kohlenmonoxid 22 Stunden auf 100° C. Die durch Gaschromatographie analysierte Estermischung besteht aus 35% 2-Methylbutansäuremethylester und 65% Pentansäuremethylester; die Ausbeute beträgt 25%.

Beispiel 3

In einem gleich wie im Beispiel 1 gebauten Autoklav erhitzt man eine Lösung aus 12 g Buten-1, 40 g Äthanol, 0,080 g PdCl₂ und 0,500 g DIOP unter 450 at Druck von Kohlenmonoxid 68 Stunden auf 100° C. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man mit 80er Ausbeute eine Mischung, die aus 25% 2-Methylbutansäureäthylester und 75% Pentansäureäthylester besteht.

Beispiel 4

Auf die im Beispiel 1 angegebene Weise wurden 10 g Dodecen-1 unter 390 at Druck 17 Stunden auf 100° C erhitzt. Man erhält durch übliche Aufarbeitung mit einer 85prozentigen Ausbeute eine Estermischung, die 67% n-Tridecansäure enthält.

Beispiel 5

In einem gleich wie im Beispiel 1 gebauten Autoklav erhitzt man eine Lösung aus 11 g Styrol, 40 ml Methanol, 0,080 g PdCl₂ und 0,437 g DPE unter 380 at Druck von Kohlenmonoxid 135 Stunden auf 100° C. Die durch übliche Aufarbeitung erhaltene Mischung (Ausbeute 75%) besteht aus 67% 3-Phenylpropansäuremethylester und 33% 2-Phenylpropansäuremethylester.

Beispiel 6

Auf die im Beispiel 1 angegebene Weise wurden 11 g Styrol unter 460 at Druck 19 Stunden auf 100° C erhitzt. Man

erhält mit einer 95% Ausbeute eine Mischung, die aus 80% 3-Phenylpropansäuremethylester und 20% 2-Phenylpropansäuremethylester besteht.

Beispiel 7

Auf die im Beispiel 1 angegebene Weise wurden 12 g α-Methylstyrol unter 385 at Druck 119 Stunden auf 100° C erhitzt. Durch einfache Destillation wurden 11 g 3-Phenylbutansäuremethylester (98% chemisch rein) erhalten.

Beispiel 8

Auf die im Beispiel 1 angegebene Weise wurden 11,2 g 2-Äthylhexen-1 unter 480 at Druck 69 Stunden auf 100° C erhitzt. Durch übliche Aufarbeitung erhält man eine Estermischung (Ausbeute 80%), die 75% 3-Äthylheptansäuremethylester enthält.

Beispiel 9

Auf die im Beispiel 2 angegebene Weise wurden 3,9 g 3-Methylpenten-1 unter 490 at Druck 27 Stunden auf 100° C erhitzt. Durch übliche Aufarbeitung bekommt man eine Estermischung, die aus 81% 4-Methylhexansäuremethylester und 19% 2,3-Dimethylpentansäuremethylester besteht. Die Ausbeute beträgt 30%.

Beispiel 10

Auf die im Beispiel 1 angegebene Weise wurden 12,7 g 3-Methylpenten-1 unter 496 at Druck 11 Stunden erhitzt. Durch übliche Aufarbeitung erhält man eine Estermischung, die aus 93% 4-Methylhexansäuremethylester und 7% 2,3-Dimethylpentansäuremethylester besteht. Die Ausbeute beträgt 70%.

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Durchführung von Hydrocarboxylierungsreaktionen an olefinisch ungesättigten Verbindungen, die mindestens 3 Kohlenstoffatome aufweisen, mit Kohlenmonoxyd und einer Verbindung des Typs ROH, worin R Wasserstoff, einen Alkylrest, einen Hydroxyalkylrest oder einen Arylrest bedeuten, unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von palladiumhaltigen Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines Palladium-Diphosphino-Komplexes durchführt.

UNTERANSPRÜCHE

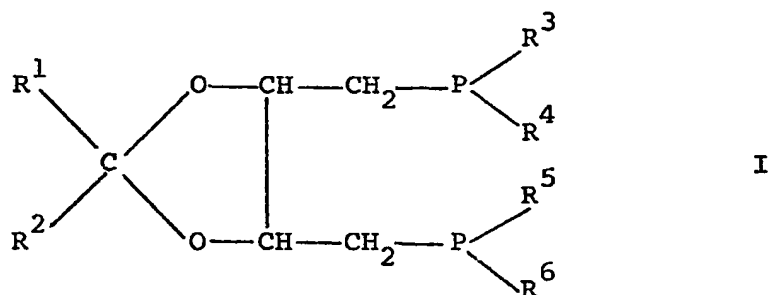
1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man als Diphosphinoverbindung eine solche verwendet, deren Phosphinogruppe in 1,2-Stellung zueinander stehen.

2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass man als Diphospinoverbindung eine solche verwendet, deren Phosphinogruppe in 1,4-Stellung zueinander stehen.

3. Verfahren nach Patentanspruch und Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine solche 1,4-Diphospinoverbindung verwendet, bei der mindestens 2 benach-

barte der die beiden Phosphinogruppen miteinander verbindenden Kohlenstoffatome Glieder eines carbo- oder heterocyclischen, gesättigten oder ungesättigten Ringsystems sind.

4. Verfahren nach Patentanspruch und Unteransprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als 1,4-Diphosphinoverbindung eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin die mit R¹–R⁶ bezeichneten Reste unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–₆-Alkyl oder Phenyl bedeuten, verwendet.

5. Verfahren nach Patentanspruch und Unteransprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel I verwendet wird, in der R¹ und R² Wasserstoff und R³–R⁶ jeweils Phenyl darstellen.

6. Verfahren nach Patentanspruch und Unteransprüchen 2

bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel I verwendet wird, in der R¹ und R² Methyl und R³–R⁶ jeweils Phenyl darstellen.

7. Verfahren nach Patentanspruch und einem der Unteransprüche 1–6, dadurch gekennzeichnet, dass man von geradkettigen Vinylolefinen mit 3–20 C-Atomen ausgeht und dabei hauptsächlich geradkettige Endprodukte erzielt.

Anmerkung des Eidg. Amtes für geistiges Eigentum:

Sollten Teile der Beschreibung mit der im Patentanspruch gegebenen Definition der Erfindung nicht in Einklang stehen, so sei daran erinnert, dass gemäss Art. 51 des Patentgesetzes der Patentanspruch für den sachlichen Geltungsbereich des Patentes massgebend ist.